

12.7.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D. 26 AUG 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-279491
[ST. 10/C]: [JP2003-279491]

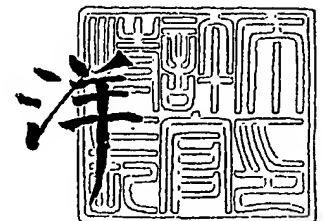
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SGA-4141
【提出日】 平成15年 7月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 31/04
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府宇治市神明宮北 6 4 - 3 2
 【氏名】 澤田 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市木の岡町 2 4 - 8 - 3 0 4
 【氏名】 小井 洋平
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市比叡辻 2 - 1 - 2 - 1 3 1
 【氏名】 佐々木 敏明
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区美賀多台 1 - 2 W - 1 4 0 6
 【氏名】 山本 憲治
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

光入射側から見て光電変換層の後方にシリコン複合層が配置されたシリコン系薄膜太陽電池であって、前記シリコン複合層は、シリコンと酸素とを主成分とする非晶質合金中にシリコン結晶相を含むことを特徴とするシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項 2】

前記シリコン複合層中に占める酸素の割合が 25 原子%以上 60 原子%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項 3】

前記シリコン複合層の波長 600 nm における屈折率が 1.7 以上 2.5 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項 4】

前記シリコン複合層の厚さが 300 Å 以上であることを特徴とする請求項 2 または 3 いずれかに記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項 5】

前記シリコン複合層中の、前記シリコン結晶相に起因するラマン散乱強度の前記非晶質合金に起因するラマン散乱強度に対する比率が、0.4 以上 1.0 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【請求項 6】

前記シリコン複合層の導電率が 10^{-8} S/cm 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン系薄膜太陽電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】シリコン系薄膜太陽電池

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコン系薄膜太陽電池に関し、特に、光入射側から見た光電変換層の後方に光電変換層よりも屈折率の小さい層を配置することによって、光閉じ込め効果を発揮する薄膜太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では薄膜太陽電池も多様化し、従来の非晶質薄膜太陽電池の他に結晶質薄膜太陽電池も開発され、これらを積層したハイブリッド薄膜太陽電池も実用化されている。

【0003】

薄膜太陽電池は、一般に、基板上に順に積層された第1電極、1以上の半導体薄膜光電変換ユニット、および第2電極を含んでいる。そして、1つの光電変換ユニットはp型層とn型層でサンドイッチされたi型層を含んでいる。

【0004】

i型層は実質的に真性の半導体層であって光電変換ユニットの厚さの大部分を占め、光電変換作用は主としてこのi型層内で生じる。このため、このi型層は通常i型光電変換層または単に光電変換層と呼ばれる。光電変換層は真性半導体層に限らず、ドーピングされた不純物によって吸収される光の損失が問題にならない範囲で微量にp型またはn型にドーピングされた層であってもよい。光電変換層は光吸収のためには厚い方が好ましいが、必要以上に厚くすればその製膜のためのコストと時間が増大することになる。

【0005】

他方、p型やn型の導電型層は光電変換ユニット内に拡散電位を生じさせる役目を果たし、この拡散電位の大きさによって薄膜太陽電池の重要な特性の1つである開放電圧の値が左右される。しかし、これらの導電型層は光電変換に直接寄与しない不活性な層であり、導電型層にドーピングされた不純物によって吸収される光は発電に寄与しない損失となる。したがって、p型とn型の導電型層は、十分な拡散電位を生じさせ得る範囲内であれば、できるだけ小さな厚さにとどめておくことが好ましい。

【0006】

ここで、光電変換ユニットまたは薄膜太陽電池は、それに含まれるp型とn型の導電型層が非晶質か結晶質かにかかわらず、その主要部を占める光電変換層が非晶質のものは非晶質ユニットまたは非晶質薄膜太陽電池と称され、光電変換層が結晶質のものは結晶質ユニットまたは結晶質薄膜太陽電池と称される。

【0007】

薄膜太陽電池の変換効率を向上させる方法として、2以上の光電変換ユニットを積層してタンデム型にする方法がある。この方法においては、薄膜太陽電池の光入射側に大きなバンドギャップを有する光電変換層を含む前方ユニットを配置し、その後方に順に小さなバンドギャップを有する光電変換層を含む後方ユニットを配置することにより、入射光の広い波長範囲にわたって光電変換を可能にし、これによって太陽電池全体としての変換効率の向上が図られる。このようなタンデム型太陽電池の中でも、特に非晶質光電変換ユニットと結晶質光電変換ユニットを積層したものはハイブリッド薄膜太陽電池と称される。

【0008】

例えば、i型非晶質シリコンが光電変換し得る光の波長は長波長側において800nm程度までであるが、i型結晶質シリコンはそれより長い約1100nm程度の波長までの光を光電変換することができる。ただし、光吸収係数の大きな非晶質シリコン光電変換層は光吸収のためには0.3μm程度以下の厚さでも十分であるが、光吸収係数の小さな結晶質シリコン光電変換層は長波長の光をも十分に吸収するためには1.5～3μm程度の厚さを有することが好ましい。すなわち、結晶質光電変換層は、通常は非晶質光電変換層に比べて5～10倍程度の厚さを有することが望まれる。

【0009】

非晶質シリコン単層の薄膜太陽電池にせよ、前述のハイブリッド薄膜太陽電池にせよ、光電変換層の厚さをできるだけ小さく保つことが生産性すなわち低コスト化の点からは望ましい。このため、光入射側から見て光電変換層の後方に光電変換層よりも屈折率の小さな層を配置して特定波長の光を有効に反射させる、いわゆる光閉じ込め効果を利用した構造が一般的に用いられている。光入射側から見て光電変換層の後方に配置するとは、光電変換層に接してその裏面側にあってもよいし、光電変換層の裏面に他の層を配置し、その層の裏面側にあってもよい。

【0010】

特許文献1は、光入射側から、透光性第1電極、非晶質シリコン半導体薄膜（以下単に半導体薄膜と呼ぶ）、厚さ1200Å未満の酸化亜鉛膜、不透光性第2電極（金属電極）が順に積層された太陽電池の構造を開示している。酸化亜鉛膜は、半導体薄膜と金属電極との界面に珪化物が生じて吸収ロスが増えるのを防止する作用を有する。また、酸化亜鉛膜と半導体薄膜との間に屈折率差があるため、酸化亜鉛膜の厚さを1200Å未満、好ましくは300～900Åに限定すれば半導体薄膜／酸化亜鉛膜界面での反射率を向上させる効果を有する。このため、太陽電池の短絡電流密度が向上し、変換効率が向上する。しかしながら、酸化亜鉛膜はスパッタ、スプレーなどの手法で形成されるため、プラズマCVD法等で一般的に形成される半導体薄膜とは別設備を用いる必要があり、設備コストがかかり、生産タクトも長くなるという問題が発生する。さらに、特に酸化亜鉛膜の形成にスパッタ法を用いる場合、下地半導体薄膜へのスパッタダメージによる性能低下を引き起こす可能性がある、という問題も発生する。

【0011】

他方、特許文献2は、光入射側から順に透明電極／一導電型非晶質半導体層／真性非晶質半導体層／非晶質シリコンオキシナイトライドまたは非晶質酸化シリコン（以下、 $a-SiON$ または $a-SiO$ と記す）／金属酸化物層／高反射金属層／基板の構造を開示している。 $a-SiON$ （ $a-SiO$ ）層は、金属酸化物層上に非晶質半導体層を形成する際に生じ得る、金属酸化物層の還元による吸収ロスの増加を防止するために形成されている。ただし、この $a-SiON$ （ $a-SiO$ ）層は導電率が低いので、太陽電池の直列抵抗を悪化させない程度にしか厚さを大きくできない。ちなみに実施例では厚さを200Åとしている。加えて、 $ON(O)/Si$ 比を大きくして屈折率を最適な値まで小さくできない。実施例では NO/SiH_4 ガス比で0.01～0.2としている。そのため、十分な光閉じ込め効果が期待できない。

【0012】

また、特許文献3は、 $CO_2/(SiH_4+CO_2)$ の値が0.6以下である原料ガスの分解によることを特徴とする、シリコンの微結晶相を含む $a-SiO$ の成膜方法を開示している。この膜は $10^{-6}S/cm$ 以上の高い光導電率と低い吸収係数を示しており、非晶質シリコン系太陽電池の窓層に適していると記載されている。ただし、得られた膜の屈折率に関する記載はなく、さらに、その膜を光入射側から見て太陽電池の光電変換層の後方に配置し得るとの記載もない。実際に、 $CO_2/(SiH_4+CO_2)$ の値を0に近づけていくと、得られる膜の組成はシリコンに限りなく近づいていき、シリコンとの屈折率差が小さくなり、従って十分な光閉じ込め効果が期待できない。

【特許文献1】特開平2-73672号公報

【特許文献2】特開平4-167473号公報

【特許文献3】特開平6-267868号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述のような状況に鑑み、本発明は、低い屈折率と十分な導電性を有する層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に配置することにより、十分な光閉じ込め効果を発揮できる、高効率かつ低コストなシリコン系薄

膜太陽電池を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明によるシリコン系薄膜太陽電池は、光入射側から見て光電変換層の後方にシリコン複合層が配置されたシリコン系薄膜太陽電池であって、シリコン複合層は、光電変換層と同種の製法によって堆積され、シリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相を含むことを特徴としている。

【0015】

シリコン複合層は、光電変換層と同種の製法、すなわち高周波プラズマCVD等の方法で形成されることが好ましい。シリコン複合層は、光電変換層との界面で光を有効に光電変換層側に反射させるため、その層中に占める酸素の割合が、25原子%以上60原子%以下、あるいは、波長600nmにおける屈折率が1.7以上2.5以下であって、かつその厚さが300Å以上であることが好ましい。

【0016】

シリコン複合層は、その層が太陽電池の直列抵抗に影響を与えない程度の導電性を有することが好ましく、具体的には導電率が 10^{-8} S/cm 以上であることが望ましい。また、結晶シリコン成分に起因するラマン散乱強度と非晶質シリコン成分に起因するラマン散乱強度との比率が0.4以上10以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、低い屈折率と十分な導電性を有する層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することができ、十分な光閉じ込め効果を発揮できる、高効率かつ低コストなシリコン系薄膜太陽電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明者らは、低い屈折率と十分な導電性を兼ね備える材料を見出すべく、高周波プラズマCVD法によるシリコンと酸素の合金形成法を鋭意検討した。その結果、反応ガスとして、 SiH_4 、 CO_2 、 H_2 、 PH_3 （または B_2H_6 ）を用い、 H_2/SiH_4 比が大きいいわゆる微結晶作製条件でかつ、 CO_2/SiH_4 比が2～10程度の範囲でガラス上に膜を堆積することにより、図1に示すような屈折率と暗導電率の関係が得られた。本発明者らの知る限りでは、このような低い屈折率と十分な導電性を兼ね備えた膜に関する先行技術はない。この膜の透過型電子顕微鏡（TEM）の暗視野像を撮ったところ、図2に示すように、シリコンと酸素の非晶質合金中にシリコン結晶相（図中に白く示される領域）が含まれている複合層構造になっていることが判明した。このシリコン複合層の屈折率は図3に示すように層中酸素量により決まり、シリコン複合層の導電率は、層中酸素量、ドーパント（PまたはB）の層中含有量、およびシリコン複合層中に含まれるシリコン結晶相の割合によって決まる。

【0019】

本発明によるシリコン複合層においては、シリコン結晶相がシリコン複合層の電子の輸送経路を支配していると考えられるため、シリコン複合層の厚さを300Å以上に厚くし、かつ層中酸素量を多くして屈折率を2.5以下に下げても層の抵抗を小さく保つことができる。このため、このシリコン複合層を太陽電池の光電変換層の後方に配置しても、太陽電池の直列抵抗に与える影響は小さい。従って、光閉じ込めに最適な厚さと屈折率に設計できる。しかもシリコン複合層の屈折率は CO_2/SiH_4 ガス比を変えるだけで容易に調整できるため、屈折率を膜厚方向で周期的に変化させるなど、より精緻な光学設計による光閉じ込め効果の増大も期待できる。

【0020】

以下に、本発明の実施の形態としてのシリコン系薄膜太陽電池を、図4を参照しつつ説明する。

【0021】

透光性基板1の上に透明電極層2が形成されている。透光性基板1としては、ガラス、透明樹脂等から成る板状部材やシート状部材が用いられる。透明電極層2は SnO_2 、 ZnO 等の導電性金属酸化物から成ることが好ましく、CVD、スパッタ、蒸着等の方法を用いて形成されることが好ましい。透明電極層2はその表面に微細な凹凸を有することにより、入射光の散乱を増大させる効果を有することが望ましい。透明電極層2の上には非晶質光電変換ユニット3が形成される。非晶質光電変換ユニット3は非晶質p型シリコンカーバイド層3p、ノンドープ非晶質i型シリコン光電変換層3i、n型シリコン層3nから成り立っている。非晶質光電変換ユニット3の上に結晶質光電変換ユニット4が形成されている。非晶質光電変換ユニット3、および結晶質光電変換ユニット4（以下、この両方のユニットをまとめて単に光電変換ユニットと称する）の形成には高周波プラズマCVD法が適している。光電変換ユニットの形成条件としては、基板温度 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $30\sim 1500\text{Pa}$ 、高周波パワー密度 $0.01\sim 0.5\text{W}/\text{cm}^2$ が好ましく用いられる。光電変換ユニット形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 等のシリコン含有ガスまたは、それらのガスと H_2 を混合したものが用いられる。光電変換ユニットにおけるp型またはn型層を形成するためのドーパントガスとしては、 B_2H_6 または PH_3 等が好ましく用いられる。

【0022】

結晶質光電変換ユニット4は結晶質p型シリコン層4p、結晶質i型シリコン光電変換層4i、n型シリコン複合層4on、およびn型シリコン層4nから成り立っている。n型シリコン複合層4onの形成に使用する原料ガスとしては、 SiH_4 、 H_2 、 CO_2 、 PH_3 の混合ガスが適している。シリコン複合層中の層中に占める酸素の割合として25原子%以上60原子%以下、あるいはシリコン複合層の波長 600nm における屈折率として、1.7以上2.5以下が用いられる。シリコン複合層の厚さは 300\AA 以上が好ましく用いられ、より好ましくは $500\sim 900\text{\AA}$ が用いられる。前記のシリコン複合層中に占める酸素の割合または、シリコン複合層の屈折率を実現するためには、 CO_2/SiH_4 のガス比として、2~10程度が用いられる。シリコン複合層中の結晶シリコン成分に起因するラマン散乱強度 I_c の非晶質成分に起因するラマン散乱強度 I_a に対する比率 I_c/I_a は、好ましくは0.4以上10以下である。シリコン複合層は膜厚方向に屈折率が一定でもよく、途中で屈折率が変化していてもよい。さらに、屈折率が周期的に増減するようになっていてもよい。シリコン複合層は、その層が太陽電池の直列抵抗に影響を与えない程度の導電性を有することが好ましく、具体的には導電率が $10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが望ましい。なお、図4では光入射側から見て結晶質i型シリコン光電変換層4iの後方に、結晶質i型シリコン光電変換層4iに接してn型シリコン複合層4onが配置される構造を示しているが、結晶質i型シリコン光電変換層4iとn型シリコン複合層4onの間にn型シリコン層等の別の層が挟まれて配置されていてもよい。

【0023】

n型シリコン複合層4on上にn型シリコン層4nが形成される。n型シリコン層4nはn型シリコン複合層4onと裏面電極5のオーミックコンタクトを改善する目的で用いられ、この層における光吸収ロスを最小限にとどめるために、できるだけ小さな厚さを有することが望ましい。n型シリコン層4nは結晶質でも非晶質でもよいし、シリコンと酸素を含むシリコン複合層であってそれより光入射側に配置されたn型シリコン複合層4onよりも導電性の高い層でもよい。n型シリコン層4nの上には裏面電極5が形成される。裏面電極5は透明反射層5tと裏面反射層5mとから成る。透明反射層5tには ZnO 、ITO等の金属酸化物が用いられ、裏面反射層5mには Ag 、 Al またはそれらの合金が好ましく用いられる。裏面電極5の形成においては、スパッタ、蒸着等の方法が好ましく用いられる。なお、図4にはハイブリッド薄膜太陽電池の構造を記載しているが、光電変換ユニットは必ずしも2つである必要はなく、非晶質または結晶質のシングル構造、3層以上の積層型太陽電池構造であってもよい。さらに、図4は透光性基板上に光電変換層、シリコン複合層が順に配置された構造を示しているが、金属等の導電性基板上または絶

縁基板上に、シリコン複合層、光電変換層が順に堆積された、いわゆる逆タイプの構造であつてもよい。

【実施例 1】

【0024】

以下に、本発明によるシリコン系薄膜太陽電池として実施例 1、2 および 3 を、図 5 を参照しつつ、比較例 1 および 2 と比較しながら説明する。

【0025】

(実施例 1)

図 5 は、各実施例及び各比較例にて作製した集積化ハイブリッド薄膜太陽電池を模式的に示す断面図である。

【0026】

まず、 $910\text{ mm} \times 455\text{ mm} \times 4\text{ mm t}$ の白板ガラスから成る透光性基板 1 の一主面上に、 SnO_2 からなる表面に微細な凹凸構造を有する透明電極層 2 を熱 CVD 法により形成し、透明電極層 2 を複数の帯状パターンへと分割するために YAG 基本波パルスレーザーを透光性基板 1 に照射することにより幅 $50\text{ }\mu\text{ m}$ の透明電極層分離溝 2a を形成し、超音波洗浄および乾燥を行った。

【0027】

次に、非晶質光電変換ユニット 3 を形成するために、透明電極層 2 が形成された透光性基板 1 を高周波プラズマ CVD 装置内に導入し、所定の温度に加熱した後、厚さ 16 nm の非晶質 p 型シリコンカーバイド層 3p、厚さ 330 nm のノンドープ非晶質 i 型シリコン光電変換層 3i、及び厚さ 30 nm の n 型シリコン層 3n を順次積層した。

【0028】

さらに、結晶質光電変換ユニット 4 を形成するために、プラズマ CVD 装置を用いて、厚さ 15 nm の p 型結晶質シリコン層 4p、厚さ $1.4\text{ }\mu\text{ m}$ の結晶質 i 型シリコン光電変換層 4i、厚さ 60 nm の n 型シリコン複合層 4on、及び厚さ 5 nm の n 型結晶質シリコン層 4n を順次積層した。その際の n 型シリコン複合層 4on の製膜条件は、圧力 350 Pa 、高周波パワー密度 0.11 W/cm^2 、 $\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 流量を各々 $80/180$ または $220/2/20000\text{ sccm}$ とした。また、これと同一の製膜条件でガラス上に 200 nm 堆積した n 型シリコン複合層の諸特性は、以下の通りであった。分光エリプソメトリにより測定した屈折率は、波長 600 nm において $2.17 \sim 2.0$ であった。導電率は、 $2 \times 10^{-2} \sim 7 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。さらに、結晶シリコン成分に起因する 520 cm^{-1} 付近のピークラマン散乱強度 I_c と非晶質成分に起因する 480 cm^{-1} 付近のピークラマン散乱強度 I_a との比率 I_c/I_a は $4.0 \sim 2.4$ であった。

【0029】

その後、非晶質光電変換ユニット 3 及び結晶質光電変換ユニット 4 を複数の帯状パターンへと分割するために YAG 第 2 高調波パルスレーザーを透光性基板 1 に照射することにより幅 $60\text{ }\mu\text{ m}$ の接続溝 4a を形成し、さらに、裏面電極 5 として厚さ 30 nm の ZnO から成る透明反射層 (図示せず) と厚さ 200 nm の Ag から成る裏面反射層 (図示せず) をそれぞれスパッタ法によって形成した。

【0030】

最後に、非晶質光電変換ユニット 3、結晶質光電変換ユニット 4、及び裏面電極 5 を複数の帯状パターンへと分割するために YAG 第 2 高調波パルスレーザーを透光性基板 1 に照射することにより幅 $60\text{ }\mu\text{ m}$ の裏面電極層分離溝 5a を形成し、図 5 に示す左右に隣接する短冊状ハイブリッドセルが電気的に直列接続された集積化ハイブリッド薄膜太陽電池を作製した。この集積化ハイブリッド薄膜太陽電池は、幅 $8.9\text{ mm} \times$ 長さ 430 mm のハイブリッド光電変換セルが 100 段直列接続されている。実施例 1 では、上記の工程を 10 バッチ繰り返すことにより、計 10 枚の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池を作製した。 10 枚の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池のうち、5 枚は n 型シリコン複合層 4on の製膜時の CO_2 流量を 180 sccm 、残り 5 枚は CO_2 流量を 220 sccm とした。

【0031】

実施例1で作製した集積化ハイブリッド薄膜太陽電池に、スペクトル分布AM1.5、エネルギー密度 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を、測定雰囲気及び太陽電池の温度が $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の下で照射し、短冊100段の両端間の電圧及び電流を測定することで、薄膜太陽電池の出力特性を測定した。表1に実施例1で作製した10枚の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

【0032】

その後、太陽電池の一部を硝酸水溶液に浸し、裏面電極5をエッチング除去してn型シリコン層4nを露出させた。さらに反応性イオンエッチング(RIE)法によりn型シリコン層4nを除去し、n型シリコン複合層4onを露出させた。このシリコン複合層を分光エリプソメトリにより測定したときの屈折率は、波長 600 nm において $2.15 \sim 2.03$ であった。また、X線光電子分光法(XPS)で測定したシリコン複合層中の酸素量は $33 \sim 46$ 原子%であった。

【0033】

【表1】

	結晶質光電変換ユニットの構成 (p型結晶質Si層より上の層のみを示す)		シリコン複合層の特性		平均太陽電池性能			
	p型結晶質Si層/n型シリコン複合層/n型Si層	屈折率	層中酸素量(%)	$ c/a $	開放電圧(V)	短絡電流(A)	曲線因子(-)	変換効率(%)
実施例1	2.17~2.0	33~46	4.0~2.4	0	132.5	0.466	0.717	11.57
比較例1	1.86	—	—	0	132.1	0.462	0.618	9.84
比較例2	—	—	—	—	131.7	0.445	0.724	11.07

(実施例2)

実施例2においては、実施例1とほぼ同様の工程を実施したが、n型シリコン複合層40nの製膜時のCO₂流量を80~800sccmの範囲で変化させた点が実施例1と異なっていた。ガラス上に200nm堆積したn型シリコン複合層の屈折率は、波長600nmにおいて1.65~2.7、導電率は、 $5 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。さらに、結晶シリコン成分に起因するラマン散乱強度I_cの非晶質成分に起因するラマン散乱強度I_aに対する比率I_c/I_aは、0.3~8.4であった。シリコン複合層の屈折率と得られた集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率との関係を図6に示す。

【0034】

(実施例3)

実施例3においては、実施例1とほぼ同様の工程を実施したが、n型シリコン複合層40nの厚さを10~100nmの範囲で変化させた点が実施例1と異なっていた。シリコン複合層の厚さと得られた集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率との関係を図7に示す。

【0035】

(比較例1)

比較例1においては、以下の点のみが実施例1と異なっていた。n型シリコン複合層40nの代わりにn型非晶質酸化シリコン層を形成し、その製膜条件は、圧力250Pa、高周波パワー密度0.11W/cm²、SiH₄/CO₂/PH₃/H₂流量を各々80/200/2/20000sccmとした。また、これと同一の製膜条件でガラス上に200nm堆積したn型非晶質酸化シリコン層の諸特性は、以下の通りであった。分光エリプソメトリにより測定した屈折率は、波長600nmにおいて1.86であった。導電率は測定不可であった。ラマン散乱スペクトルの測定では結晶シリコンに起因するピークは観測されなかった。太陽電池特性を測定した後の、n型非晶質酸化シリコン層の屈折率および層中酸素量の測定は実施しなかった。表1に比較例1で作製した10枚の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

【0036】

(比較例2)

比較例2においては、以下の点のみが実施例1と異なっていた。n型シリコン複合層40nとn型結晶質シリコン層4nを順次積層する代わりに、厚さ15nmのn型結晶質シリコン層と厚さ60nmのZnO層を順次積層した。ZnO層の製膜はDCスパッタ法により行った。また、これと同一の製膜条件でガラス上に200nm堆積したZnO層の諸特性は、以下の通りであった。分光エリプソメトリにより測定した屈折率は、波長600nmにおいて1.9であった。導電率は $5 \times 10^2 \text{ S/cm}$ であった。表1に比較例2で作製した10枚の集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の平均性能を示す。

【0037】

表1における実施例1と比較例1の比較から、実施例1においては比較例1よりも曲線因子が大幅に改善されていることがわかる。これは、実施例1におけるn型シリコン複合層が結晶相を含んでおり、低い屈折率と十分な導電性を両立できているため、層の厚さを光閉じ込めに適当な厚さまで厚くしても層の抵抗を小さく保つことができるためである。

【0038】

次に、実施例1と比較例2の比較から、実施例1においては比較例2よりも開放電圧、短絡電流共改善されていることがわかる。これは、実施例1においては、比較例2のプロセス中で生じるようなZnO層のスパッタ時の下地結晶質シリコン層へのダメージを防止できるためである。

【0039】

図6に示す実施例2の結果から、シリコン複合層の屈折率には最適値があり、屈折率は1.7以上2.5以下が好ましいことがわかる。この条件は、図3より層中酸素量60原子%以下25原子%以上に対応していることがわかる。これは、屈折率が1.7以下では図1に示すようにシリコン複合層の導電率が十分大きくないために、シリコン複合層の抵

抗が太陽電池の直列抵抗に影響を及ぼしているためである。またシリコン複合層の屈折率が2.5を超える場合には、隣接する結晶質 i 型シリコン光電変換層との屈折率差が小さく光閉じ込め効果が小さいためである。なお、屈折率が1.7以下の場合についてシリコン複合層中のシリコン結晶相の割合を調べたところ、 I_c/I_a が0.4未満のものしか得られなかった。また、図7に示す実施例3の結果から、シリコン複合層の厚さには最適値があり、厚さ300 Å以上が好ましいことがわかる。

【0040】

以上のことから、本発明によれば、低い屈折率と十分な導電性を有する層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することができ、その結果、十分な光閉じ込め効果を発揮できる高効率かつ低コストなシリコン系薄膜太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】シリコン複合層の屈折率と暗導電率の関係を表す図である。

【図2】シリコン複合層の透過型電子顕微鏡による暗視野像である。

【図3】シリコン複合層の層中酸素量と屈折率の関係を表す図である。

【図4】本発明によるシリコン複合層を含む薄膜太陽電池の模式的断面図である。

【図5】集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の模式的断面図である。

【図6】シリコン複合層の屈折率と集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率の関係を表す図である。

【図7】シリコン複合層の厚さと集積化ハイブリッド薄膜太陽電池の変換効率の関係を表す図である。

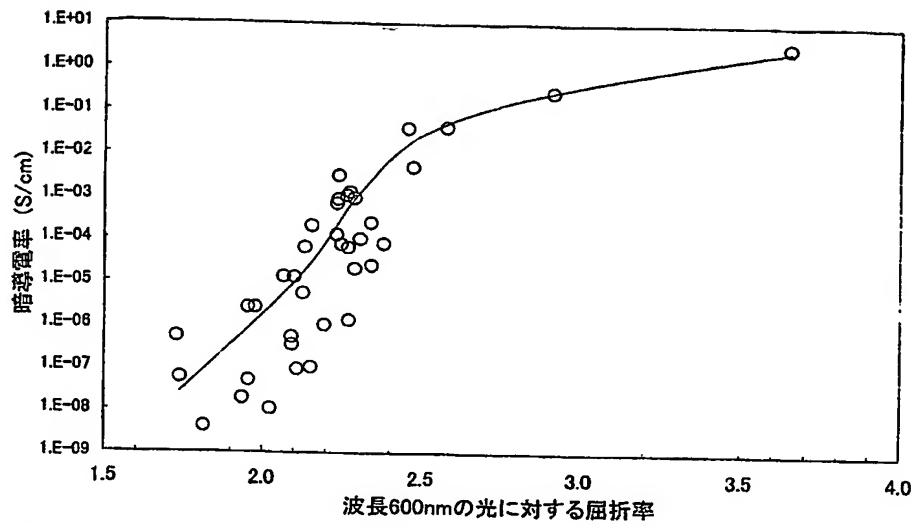
【符号の説明】

【0042】

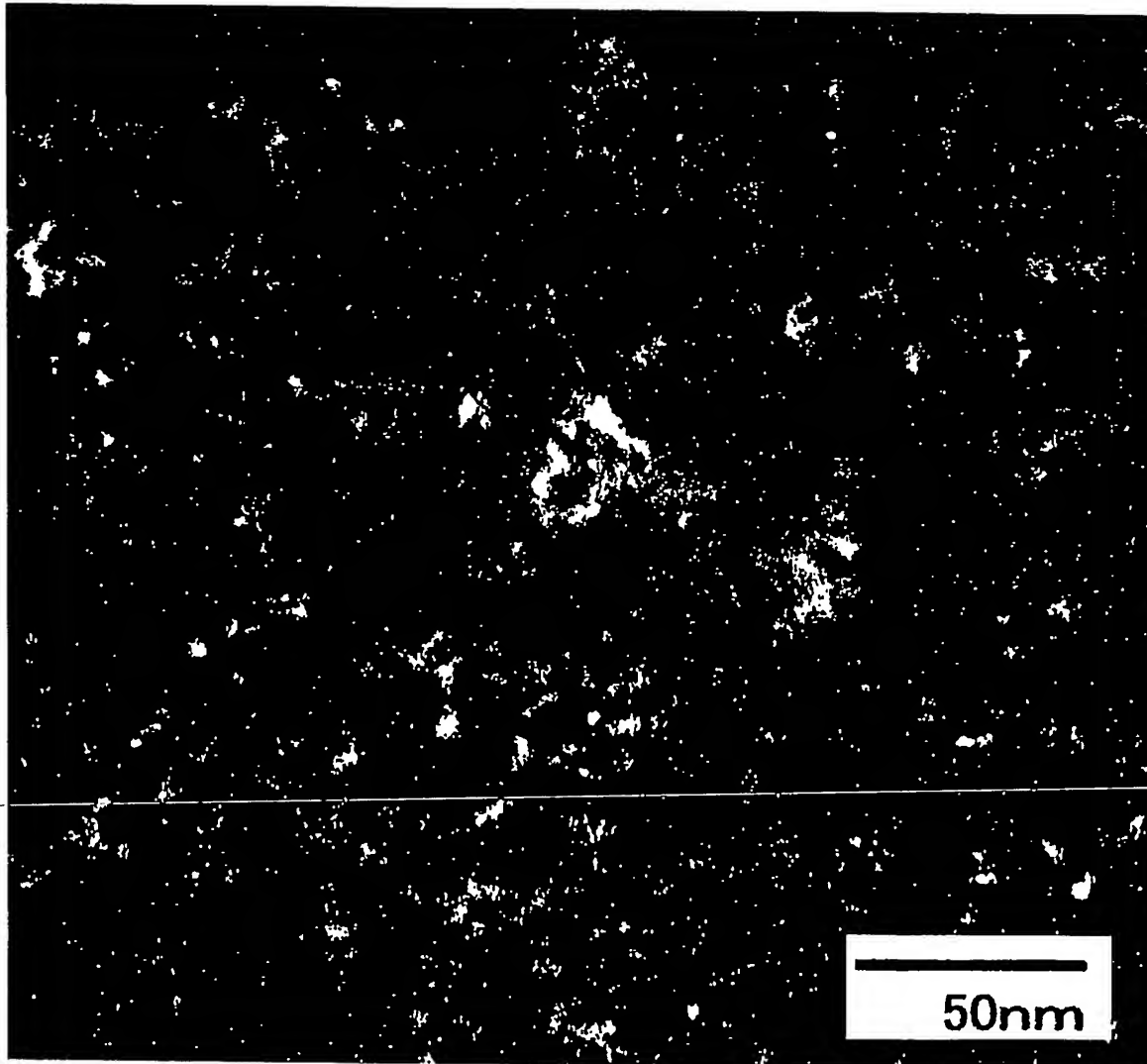
- 1 製膜用基板
- 2 透明電極層
- 2 a 透明電極層分離溝
- 3 非晶質光電変換ユニット
- 3 p 非晶質 p 型シリコンカーバイド層
- 3 i ノンドープ非晶質 i 型シリコン光電変換層
- 3 n n 型シリコン層
- 4 結晶質光電変換ユニット
- 4 p p 型結晶質シリコン層
- 4 i 結晶質 i 型シリコン光電変換層
- 4 o n n 型酸化シリコン複合層
- 4 n n 型シリコン層
- 4 a 接続溝
- 5 裏面電極
- 5 t 透明反射層
- 5 m 裏面反射層
- 5 a 裏面電極分離溝

【書類名】 図面

【図 1】

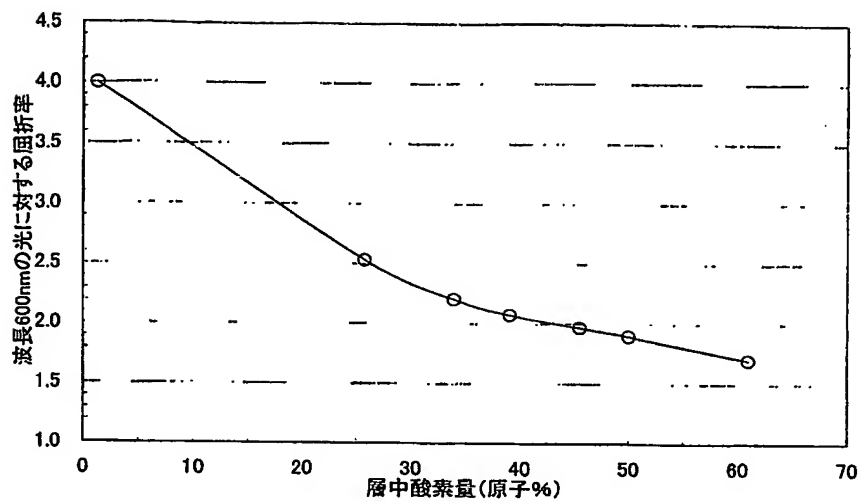


【図 2】

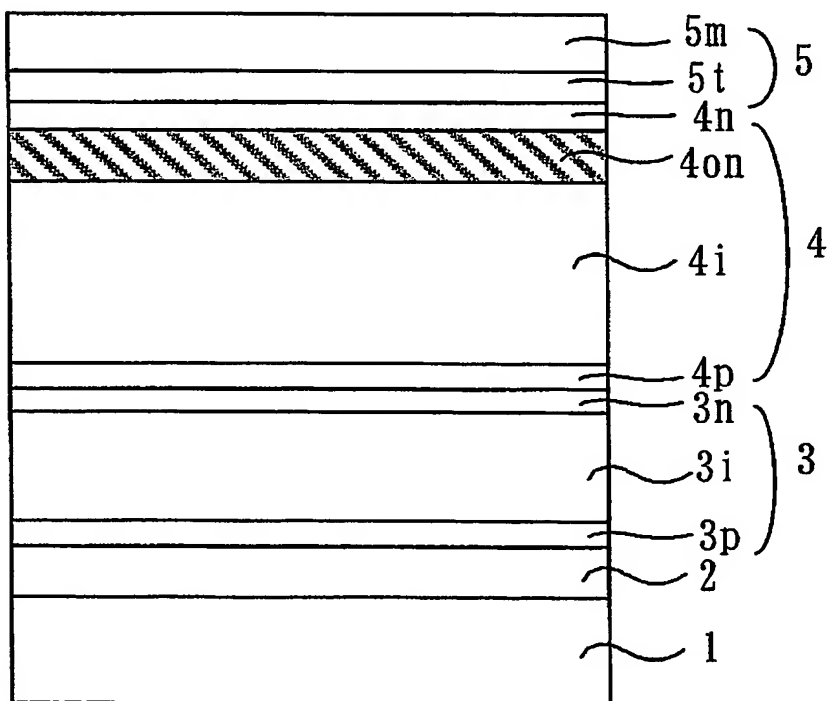


BEST AVAILABLE COPY

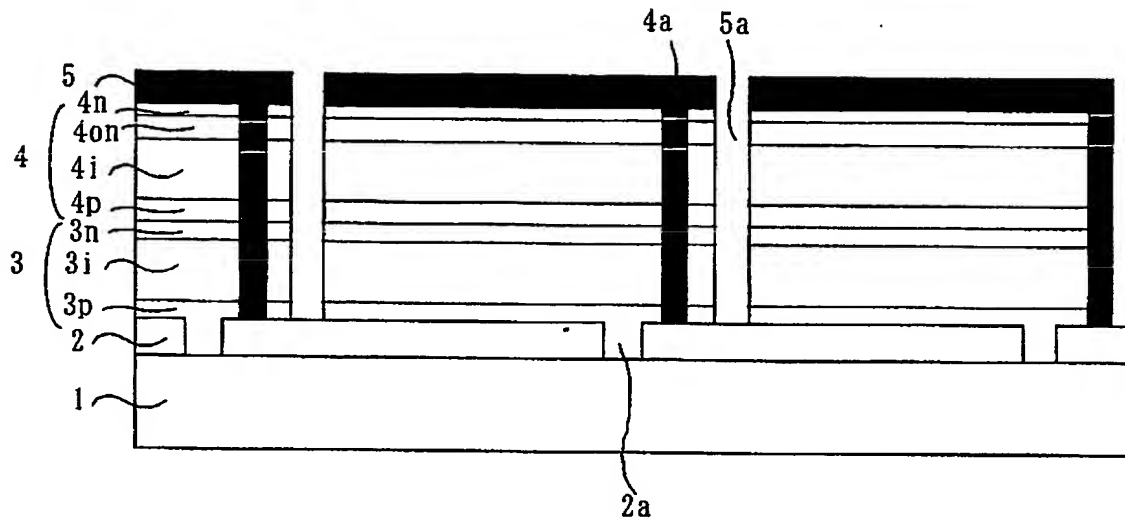
【図 3】



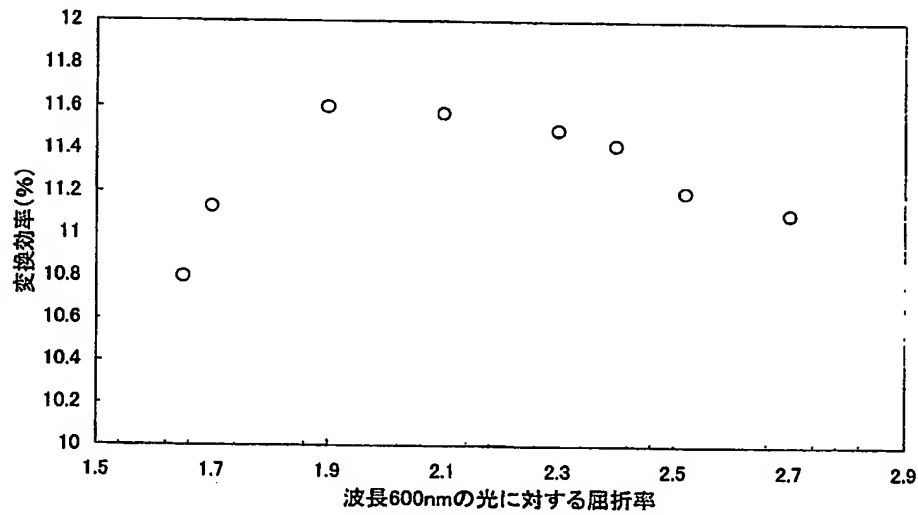
【図 4】



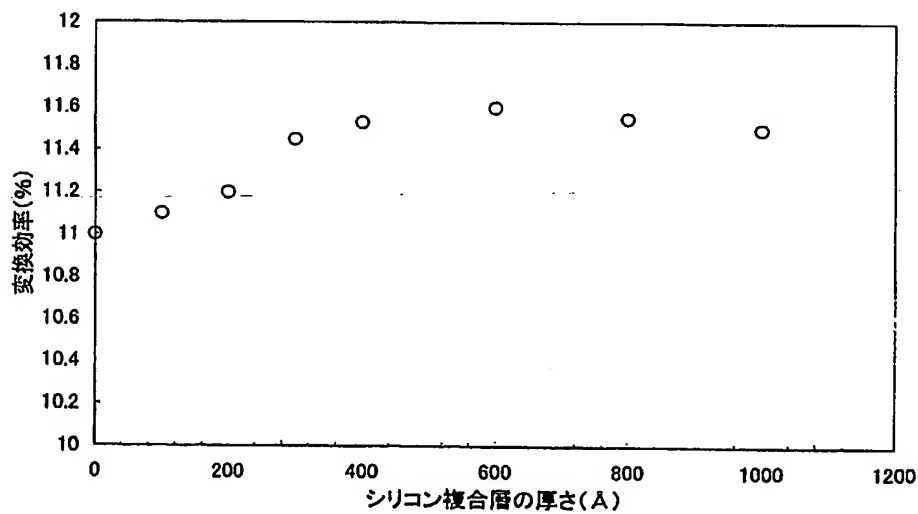
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な光閉じ込め効果を発揮できる、高効率かつ低コストなシリコン系薄膜太陽電池を提供すること。

【解決手段】 低い屈折率と十分な導電性を有するシリコン複合層を、光電変換層の形成と別種の設備を用いることなく、光入射側から見て光電変換層の後方に形成することにより、十分な光閉じ込め効果を発揮できる、高効率かつ低コストなシリコン系薄膜太陽電池を提供できる。前記シリコン複合層は光電変換層と同種の製法によって堆積され、シリコンと酸素との非晶質合金中にシリコン結晶相を含み、シリコン複合層中に占める酸素の割合が25原子%以上60原子%以下、またはシリコン複合層の屈折率が1.7以上2.5以下であることを特徴としている。

【選択図】 図4

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 4 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社